

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭59—102962

⑯ Int. Cl.³
C 09 D 3/78

識別記号

庁内整理番号
6516—4 J

⑰ 公開 昭和59年(1984)6月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 塗料用樹脂組成物

大阪府泉南郡熊取町大久保920—110

⑲ 特 願 昭57—211893

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉑ 出 願 昭57(1982)12月2日

㉒ 発 明 者 大岡正隆

奈良市登美ヶ丘6—11—4

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋勝利 外1名

㉔ 発 明 者 村上陽一

明 細 書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (A) (i) フルオロオレフィン 5～70重量部、
(ii) C₆～C₁₈なるアルキル基を有するモノカルボン酸のビニルエステル 10～95重量部、
(iii) 官能基を有するビニル単量体 0～40重量部、および
(iv) 上記各単量体と共重合可能な他のビニル単量体 0～85重量部

を、総量が100重量部となるように用いて共重合させて得られる共重合体を必須の成分として、および必要により

(B) 硬化剤

をも含んで成る、溶液型塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関するものであり、その目的とするところは、耐候性および可溶性にすぐれた塗膜を与えることのできる溶液型塗料用樹脂組成物を提供することにある。

アクリル樹脂系塗料は耐候性をはじめとした諸性能に

すぐれたことから、種々の分野において広く利用されているが、近時における省資源および省エネルギー指向に対応して、メンテナンス・フリー塗料として耐候性の一般とグレード・アップされた塗料の開発が望まれている。

これまでにも、かかる塗料としてはポリフッ化ビニリデン微粉末をアクリル樹脂溶液に分散させたものが開発されてきてはいるけれども、分散タイプという形体上の理由から塗膜外観に劣るという欠点があった。

しかるに、本発明者らはこうした実状に鑑みて鋭意研究した結果、フルオロオレフィンと特定のモノカルボン酸ビニルエステルとの共重合体が有機溶剤に可溶であって、しかも耐候性と可溶性とにすぐれた塗膜を与えることを見出して、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は (i) フルオロオレフィン 5～70重量部、(ii) C₆～C₁₈なるアルキル基を有するモノカルボン酸のビニルエステル 10～95重量部、(iii) 官能基を有するビニル単量体 0～40重量部、および (iv) 上記各単量体と共重合可能な他のビニル単量体 0～85重量部を総量が100重量部となるように用いて共重合させて得られる共重合体 (A) を必須の成分として、および必要により硬化剤 (B) をも含んで成る溶液型塗料用樹脂組成物を提供することである。

特開昭59-102962 (2)

ここで、上記フルオロオレフィン (i) として代表的なものを挙げればフッ化エチレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンなどである。

そして、かかるフルオロオレフィン (i) の使用量は耐候性および溶解性などの点から、単量体総量を100重量部としたさいに5〜70重量部、好ましくは10〜60重量部の範囲内とするのが適当である。

また、前記したモノカルボン酸のビニルエステル (ii) として代表的なものを挙げればカプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、パーサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニルまたはステアリン酸ビニルなどであるが、耐水性および耐候性などの点から、とくにパーサチン酸ビニルが好ましい。

そして、かかるビニルエステル (ii) の使用量としては、溶解性などの点から少なくとも10重量部、好ましくは少なくとも20重量部が必要であって、通常、10〜95重量部の範囲内が適当である。

ところで、本発明組成物にあって前記の硬化剤 (B) を併用して、本発明組成物を架橋タイプとして使用する場合には、この硬化剤 (A) と反応しうる官能基を有するビニル単量体 (iii) と共重合させることが必要となる

が、かかるビニル単量体 (iii) として代表的なものを挙げれば、 β -ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、 β -ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートもしくはアリルアルコールの如き水酸基を含有する単量体；フマル酸、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸もしくはマレイン酸のハーフエステルの如きカルボキシル基を含有する単量体；グリシジル (メタ) アクリレート、 β -メチルグリシジル (メタ) アクリレートもしくはアリルグリシジルの如きグリシジル基を含有する単量体； β -ヒドロキシエチルメタクリレートなどの燐酸エステルの如き燐酸基を含有する単量体、あるいはN-メチロール (メタ) アクリルアミドやN-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミドなどである。

そして、かかるビニル単量体 (iii) の使用量としては、可塑性などの点から40重量部以下に抑えるべきである。

また、前記した他のビニル単量体 (iv) としては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如き前記ビニルエステル (ii) 以外のモノカルボン酸ビニルエステル類；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートもしくはシクロヘキシル (メタ) アクリレートの如き (メタ) アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルト

ルエンの如き芳香族ビニル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルもしくはシクロヘキシルビニルエーテルの如きビニルエーテル類；あるいは塩化ビニルまたは (メタ) アクリロニトリルなどが代表的なものである。

そして、かかるビニル単量体 (iv) は85重量部以下とすべきである。

以上に掲げられた如き単量体 (i)、(ii)、(iii) および (iv) から本発明組成物のベース樹脂成分たる共重合体 (A) を得るには、従来公知の重合方法が採用できるが、とくに溶液ラジカル重合法によるのが好ましい。

かくして得られる共重合体 (A) はそのままラッカー型塗料として使用してもよいし、当該共重合体 (B) 中に前記の官能基含有ビニル単量体 (iii) を共重合させてかかる官能基を導入せしめた場合には、硬化剤 (B) 成分を配合して架橋タイプとして使用することもできる。

かかる硬化剤 (B) として代表的なものにはアルキルエーテル化メチロールメラミン、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン、アルキルエーテル化メチロール尿素の如きアミノ樹脂類；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物とトリメチロールプロパンの如き多価

アルコール類との付加物、ビュレット結合を有するポリイソシアネートまたはイソシアヌレート環を含有するポリイソシアネートの如きポリイソシアネート類；上記の如きポリイソシアネート類とオキシム類もしくはラクタム類の如きブロック化剤とを反応させて得られるブロックイソシアネート類；ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルまたはヒダントイン環を含有するエポキシ樹脂の如きポリエポキシ化合物類；あるいはカルボキシル基を含有するポリエステルまたはカルボキシル基を有するアクリル樹脂の如きポリカルボキシ化合物などがある。

そして、かかる硬化剤 (B) を併用するさいの当該硬化剤成分の使用量は (硬化剤中の官能基の当量数) / (ベース樹脂中の官能基の当量数) = 0.5〜2.0 なる範囲内となるように決定するのが特に好ましい。

このようにして得られる本発明の組成物はクリヤー塗料としても使用できるし、さらに顔料などの着色剤を配合して着色塗料としても使用できる。

本発明の組成物には、さらに必要に応じて、レベリング剤や紫外線吸収剤などの各種公知慣用の添加剤を添加することもできる。

次に、本発明を参考例および実施例により具体的に説明するが、部および％は特に断りのない限りは、すべて重量基準であるものとする。

参考例1（共重合体（A）の調製例）

ステンレス製のオートクレーブに、クロロトリフルオロエチレンの400部、トルエンの500部およびメチルイソブチルケトン500部を仕込んで60℃に昇温し、次いでパーサティック酸ビニルの400部、メチルメタクリレート200部およびアゾビスイソバレロニトリルの20部からなる混合物を4時間かけて滴下したのち同温度に15時間保持せしめて、不揮発分が50％なる共重合体の溶液を得た。以下、これを共重合体（A-1）と略記する。

参考例2（同上）

クロロトリフルオロエチレンおよびメチルメタクリレートの使用量をそれぞれ200部および400部に變更させた他は、参考例1と同様にして、不揮発分が50％なる共重合体の溶液を得た。以下、これを共重合体（A-2）と略記する。

参考例3（同上）

ステンレス製オートクレーブに、テトラフルオロエチレンの200部、トルエンの500部およびメチルイソブチルケトン500部を仕込んで60℃に昇温し、次いでこ

を得た。

しかるのち、それぞれの膜について諸性能を調べたが、同様に示されるような結果が得られた。

特開昭59-102962 (3)

こにパーサティック酸ビニルの400部、メチルメタクリレートの350部、β-ヒドロキシエチルメタクリレートの50部およびアゾビスイソバレロニトリルの20部からなる混合物を4時間に亘って滴下したのち同温度に15時間保持せしめて、不揮発分が50％なる共重合体の溶液を得た。以下、これを共重合体（A-3）と略記する。

参考例4（同上）

単量体の仕込み組成をクロロトリフルオロエチレンの400部、パーサティック酸ビニルの300部、メチルメタクリレートの250部およびアリルグリシジルの50部とした以外は、参考例3と同様にして、不揮発分が50％なる共重合体の溶液を得た。以下、これを共重合体（A-4）と略記する。

実施例1～4

第1表に記載される如き配合割合で各成分を秤取し、次いでガラスビーズを加えてペイント・シェーカーで混合せしめて、不揮発分が50％で、PWCが40％なる白色塗料を調製した。

次いで、この白色塗料をキシレン/メチルイソブチルケトン=70/30（重量比）なる混合溶剤でスプレー粘度にまで希釈したのち、鋼板亜鉛処理鋼板にスプレー塗装し、同表に記載の条件で硬化せしめて膜厚が約40μmなる塗膜

第 1 表

		実 施 例			
		1	2	3	4
配 合 組 成 (部)	共 重 合 体 (A - 1)	100			
	" (A - 2)		100		
	" (A - 3)			100	
	" (A - 4)				100
	「バーノック UN-950」 1)			6.5	
成 分 (部)	ポリカルボン酸 2)				6.6
	「タイベーク CR-93」 3)	33.3	33.3	36.6	37.7
	シン ナ ー 4)	33.4	33.4	39.9	44.4
硬 化 条 件		常 温 7 乾 燥 170℃ 20分			
塗 膜 性 能	外 観	良 好			
	エ リ ク セ ン 値 (m)	> 7			
	耐 衝 撃 性 (500g×cm)	40	40	>50	>50
	耐 候 性 (光沢保持率: %)	90	85	82	88

注1) 大日本インキ化学工業株式会社のポリイソシアネート樹脂: NCO含有率=12.5%

2) トリメリット酸とε-カプロラクトンとのモル比: 6なる付加物

3) 石原産業株式会社のルチル型酸化チタン

4) キシレン/メチルイソブチルケトン=70/30（重量比）なる混合溶剤

5) 「サンシャイン・ウエザオメーター」3000時間照射

第1表からも明らかな如く、本発明の組成物を用いて得られる塗料は、外観にも可塑性にも耐候性にもすぐれたものであることがわかる。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

特開昭59-102962 (4)

手続補正書(自発)

昭和58年12月

通

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第211893号

2. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番5号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村茂邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高橋勝利



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 第2頁3行目の記載

「一般と」を、

59.12.6

原本

「一般と」に訂正する。

(2) 第3頁21行目の記載

「硬化剤(A)」を、

「硬化剤(B)」に訂正する。

(3) 第4頁8～9行目にかけての記載

「アリルグリシジル」を、

「アリルグリシジルーテル」に訂正する。

(4) 第5頁13行目の記載

「共重合体(B)」を、

「共重合体(A)」に訂正する。

(5) 第8頁10行目の記載

「アリルグリシジル」を、

「アリルグリシジルーテル」に訂正する。

以上